

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : 2000-139334****(43)Date of publication of application : 23.05.2000****(51)Int.Cl.**

A23B 5/06
A23L 1/32
A23L 3/00
A23L 3/3562
B01J 2/06
C08J 3/12
C08K 5/00
C08L 3/00
C08L 5/00

(21)Application number : 10-311517**(71)Applicant : FUJI CHEM IND CO LTD****(22)Date of filing : 02.11.1998****(72)Inventor : KITAMURA AKITOSHI
TANIGUCHI AKIKO
OKADA TOMIO****(54) STABLE AND RAPIDLY SOLUBLE PROTECTING POWDER FOR EGG OF TYPE
DISSOLVING AT TIME OF USE****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial film-forming agent powder for eggs of the type dissolving at the time of use remarkably improved in fluidity and solubility of the powder and to provide a method for producing the powder.

SOLUTION: This protecting agent powder for eggs is produced by (1) adding a mixture of an antimicrobial agent with a dispersing agent to an aqueous solution of polysaccharides, carrying out an emulsifying treatment and granulating the resultant liquid while spraying the liquid on a polymer having film-forming functions, (2) adding the mixture of the antimicrobial agent with the dispersing agent to the aqueous solution of the polysaccharides, conducting the emulsifying treatment, adding the polymer having the film-forming functions to the resultant liquid and spray-drying the prepared emulsion, (3) adding the mixture of the antimicrobial agent with the dispersing agent to the aqueous solution of the polysaccharides, performing the emulsifying treatment, adding the polymer having the film-forming functions to the resultant liquid and freeze-drying the prepared emulsion or (4) adding the mixture of the antimicrobial agent with the dispersing agent to the aqueous solution of the polysaccharides, carrying out the emulsifying treatment, spray-drying the obtained liquid and mixing the resultant powder with the polymer having the film-forming functions.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-139334
(P2000-139334A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト* (参考)
A 2 3 B 5/06		A 2 3 B 5/06	4 B 0 2 1
A 2 3 L 1/32		A 2 3 L 1/32	Z 4 B 0 4 2
3/00	1 0 2	3/00	1 0 2 4 F 0 7 0
3/3562		3/3562	4 J 0 0 2
B 0 1 J 2/06		B 0 1 J 2/06	

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-311517

(22) 出願日 平成10年11月2日 (1998.11.2)

(71) 出願人 390011877

富士化学工業株式会社
富山県中新川郡上市町横法音寺55番地

(72) 発明者 北村 晃利

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富
士化学工業株式会社内

(72) 発明者 谷口亜紀子

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富
士化学工業株式会社内

(72) 発明者 岡田 富男

富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富
士化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 粉末の流動性、溶解性が顕著に改善された用時溶解型卵用抗菌被膜剤粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 (1) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒する方法、(2) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を噴霧乾燥する方法、(3) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を凍結乾燥する方法、(4) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を噴霧乾燥して得られた末と造膜機能を有する高分子化合物とを混合する方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒することにより得られる安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 2】 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を噴霧乾燥することにより得られる安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 3】 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を凍結乾燥することにより得られる安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 4】 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を噴霧乾燥して得られた粉末と造膜機能を有する高分子化合物とを混合することにより得られる安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 5】 分散剤がレシチン、ソルビタン脂肪酸エステル類、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステルからなる群から選択された 1 種以上である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 6】 分散剤がレシチンである請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 7】 抗菌剤が、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸イソブチル等の安息香酸エステル類、 ϵ -ポリリジン、ペクチン分解物、デヒドロ酢酸、プロタミン、キトサン、脂肪酸類からなる群より選択される少なくとも 1 種以上からなる抗菌剤である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 8】 抗菌剤が、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸イソブチルからなる共融液であることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 9】 造膜機能を有する高分子化合物がアルギン酸ナトリウムである請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 10】 請求項 1～請求項 9 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1～請求項 9 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末からなる用時溶解型卵殻強度補強剤。

【請求項 12】 請求項 1～請求項 9 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末からなる卵殻用用時溶解

型防臭剤。

【請求項 13】 着色料および／または発色剤を含む請求項 1～請求項 9 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末。

【請求項 14】 香料を含む請求項 1～請求項 9 のいずれかに記載された用時溶解型卵用保護剤末。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、粉末の流動性、溶解性が改善された安定な速容性の用時溶解型卵用保護剤およびその製造方法に関する。より詳細には、(1) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒する方法、(2) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を噴霧乾燥する方法、(3) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を凍結乾燥する方法、および(4) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を噴霧乾燥して得られた粉末と造膜機能を有する高分子化合物とを混合する方法等により得られる流動性、溶解性が改善された安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】サルモネラ菌に汚染された生卵により食中毒やときに死者まで出たことから社会問題となり、最近、厚生省の指示により鶏卵の賞味期限の表示が義務付けられるようになった。このサルモネラ菌による食中毒は殆どがサルモネラ・エンテリティデイス (SE 菌) に由来するものであり、ひな、媒介動物、飼料等を介して鶏卵に付着し、侵入する。このサルモネラ菌は自然環境における抵抗性が強く、いったん施設が汚染されると清浄化が非常に困難である。そこで、次善の策として、少なくとも産卵後の卵に付着した菌を完全に制菌又は滅菌しうる安全で且つ持続性を有する抗菌剤の開発が望まれていた。また、卵の表面に汚れの付着した箇所や梅雨時期の被害が多く、卵の表面に生じた微細な亀裂に空気中の菌が付着して卵の表面に有害なカビが発生し、食中毒の原因となることがあった。これらカビた卵は、テーブルエッグはもちろん業務用液卵にも用いることができず、すべて廃棄となり、生産業者にも多大な被害をおよぼす問題があり、有効な抗カビ剤の開発も望まれていた。さらに、最近我国でも製造物責任制度が法制化されたことにより、抗菌・抗カビ剤の分野でも、優れた抗菌性、抗カビ性ばかりでなく、安全性も厳しく求められるようになった。

【0003】従来から上記細菌やカビによる災害を防止する目的で様々な抗菌及び／又は抗カビ剤が提案されて

きている。例えば、(1) 抗菌性金属である銀や亜鉛を使用する無機系抗菌剤、(2) TBZやOPP、ジフェニルといった有機系抗カビ剤、(3) 対象物の表面を殺菌処理するアルコール系製剤、(4) アルコール製剤に持続性のある抗菌成分を加え、雑菌繁殖を持続的に防除することを目的とした持続的複合除菌製剤(5) 安価で、強い殺菌力を示す次亜塩素酸ソーダで代表される塩素系殺菌剤、等が知られている。

【0004】しかしながら、上記従来から用いられて来た抗菌・抗カビ剤の多くは、殆ど例外なく食品類に対しては何らかの有害成分を含有しており、使用法を誤ったり、長期にわたって用いたりすると深刻な二次災害を引き起こす可能性が高く、例えば、上記

(1) の無機系抗菌剤を使用する方法は、安全、衛生上の点で食品に直接接触する形態で使用することはできない。また、銀剤は変色し易く、また殺菌・抗菌のメカニズムから食品の蛋白質等の成分を変質させる。

(2) 有機系抗菌・効カビ剤は、実際に、ワックスを媒体にして、果実表面に直接固定化させることにより使用されているが、これらの薬物自体に安全性上の問題があり、かつ水洗等により容易に除去できるものではなく、残留した薬物が経口的に体内に取り込まれる心配があり、ポストハーベスト問題として取り上げられている。

(3) アルコール系製剤は、アルコール自身が揮発性であり、持続的な雑菌の防除ができない。また、アルコールは蒸発しやすく、大量に用いた場合には作業場に気化したアルコールが立ちこめるため、作業に従事する者の健康を害するおそれがある。また、対象食品の素材・性質によっては、アルコール成分により、食品を変質させるので食品に直接かけることはできない。

(4) 持続的複合除菌製剤は、展着剤が配合されていないので、例えば、滑らかな面を持つ食品では、有効な展着が期待できず、接触により有効成分がはがれてしまう。

【0005】(5) 塩素系殺菌剤は、安価で殺菌力は強いが安全な化合物とは言い難い。また、それらの殺菌作用は一過性であり、持続性が保証されず、殺菌時に一部残存した細菌や鶏卵運搬中に付着した菌の増殖を抑えることはできない。しかも、塩素系であるため使用機器や設備の腐食による経済的ないしは安全上の問題を避けることができない等の問題があった。本発明者らは、この問題を解決するために、先に、多糖類、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー及びポリアクリル酸ナトリウム塩からなる群より選ばれた水溶性高分子物質の粘稠水溶液中に抗菌・抗カビ活性を有する比較的安全なMgO等の無機系金属化合物を微粉末の形態で均一に分散させてなる抗菌抗カビ組成物を見出し開示した(国際公開公報W098/28983号公報)。しかし、このものは、実験室レベルでは問題にならなかったが実用す

る際に、保存安定性に乏しいことが明らかになったばかりでなく、被膜が均一になりにくく、また輸送中に被膜同士の接触により被膜の一部がはがれ落ちるなどし、膜の一部が失われる結果ひび割れを生じる。或いは経時的に細菌やカビの部分的な増殖が見られるなどの欠点が判明した。そこで、本発明者らはさらに改良を重ねた結果、多糖類、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム塩、オレイン酸ナトリウム、酢酸ビニル及びモルフォリン脂肪酸塩からなる群より選択された造膜機能を有する高分子化合物の水溶液に界面活性剤の存在下又は非存在下、抗菌・抗カビ活性を有する抗菌剤を懸濁させてなる持続性抗菌・抗カビ被覆剤、及び該持続性抗菌・抗カビ被覆剤を有効成分とする卵殻等の表面に付着した菌類、カビ類の増殖及び／又は防除することができる安価で、有用な持続性抗菌性・抗カビ被覆剤を提供することに成功し、既に特許出願している(特願平10-197861号)。しかしながら、この持続性抗菌性・抗カビ被覆剤は液状物であり、重量があり、安全性、保存、輸送、保管上の問題、収納容器に由来する製造費、包装費、運送費等でコストが高くなるという問題があった。この問題を解決するために本発明者らは前述のような問題を及び社会的状態を踏まえて、卵類に適用でき、安全、且つ保存、輸送、保管上の問題、収納容器に由来する製造費、包装費、運送費等がコスト高とならない用時溶解型卵用保護剤の開発を鋭意検討した結果、造膜基剤、分散剤、及び抗菌剤を有効成分とする粉末状の抗菌、抗カビ、防臭効果又は卵殻強化作用を示す卵用保護剤を見出し、既に特許出願した(特願平10-272196号)。しかしながら、特願平10-272196号の粉末は、アルギン酸ナトリウム粉末に、レシチンを配合した共融パラベンを練り混み混合したものであり、液状製剤の短所であった安定性等の問題は克服できたものの全体にオイル質(パラベン)で湿った感じであり、粉末の流動性が余り良くなく、例えば機械包装には不向きであった。また、用時に水等の媒体に溶解するときも、流動性、分散性が不充分であり、ときとして僅かではあるが、ダマ(不溶性のかたまり)になることがあり、溶解に手間がかかり、溶解性を改善しなければならないところに未だ問題があった。

【0006】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、粉末の流動性、溶解性が改善された安定な速容性の用時溶解型卵用保護剤およびその製造方法を提供することを目的とする。より詳細には、(1) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒する方法、

(2) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を噴霧乾燥する方法、

(3) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を凍結乾燥する方法、および(4) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を噴霧乾燥して得られた末と造膜機能を有する高分子化合物とを混合する方法等により得られる流動性、溶解性が改善された安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

【0008】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明の多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒することにより得られる粉末用時溶解型卵用保護剤が上記課題を解決し得ることを見出した。本発明に係る知見に基づくものである。

【0009】すなわち、本発明は安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末は、(1) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒する方法、

(2) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を噴霧乾燥する方法、

(3) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を凍結乾燥する方法、

(4) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を噴霧乾燥して得られた末と造膜機能を有する高分子化合物とを混合する方法等により得られる安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末である。

【0010】本発明の用時溶解型卵用保護剤末は、長期間安定に保存でき、使用時には媒質に速やかに均一に溶解させることができる。本発明により得られる粉末の溶解速度と前記特願平10-272196号の製造法で得られる粉末との溶解速度を、例えば、0.6%溶液を調製する場合で、温水中、攪拌下、完全に溶解させるという条件下で比べると、本発明品は5分以下で完全に溶解した。これに対し、従来品は約15分を要した。

【0011】本発明の用時溶解型卵用保護剤は、そのまま或いは適宜な媒質に溶解又は懸濁させることにより、鶏卵等の殻を有する卵類の抗菌・抗カビ剤の用途に効果的に使用することができる。

【0012】本発明の安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤末は以下に述べる方法により製造することができる。(1) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒する方法、(2) 多糖類の水

溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を噴霧乾燥する方法、(3) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液に造膜機能を有する高分子化合物を添加して調製した乳化液を凍結乾燥する方法、(4) 多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を噴霧乾燥造粒して得られた末と造膜機能を有する高分子化合物とを混合する方法である。

10 【0013】上記流動層造粒、噴霧乾燥、凍結乾燥、混合等は特に制限されるものではなく常法に従って行うことができる。

【0014】本発明に用いる多糖類としては、アラビアガム、でんぷん、デキストリン、CMCナトリウムなどの食品対応の増粘多糖類が好適に用いることができる。本発明においてはこれらの1種又は2種以上を用いることもできる。

【0015】本発明に使用する造膜基剤としては、多糖類、ポリアクリル酸ナトリウム塩、オレイン酸ナトリウム、酢酸ビニル及びモルフォリン脂肪酸塩からなる群より選択された造膜機能を有する高分子化合物である。より具体的には、例えば、アラビアガム、アラビノガラクトン、アルギン酸ナトリウム等のアルギン酸塩類、アルギン酸プロピレングリコール等のアルギン酸エステル類、カゼイン、ガティガム、カラギーナン、カラヤガム、カルバナウバろう、カルボキシメチルセルロースナトリウム、カンデリラろう、寒天、キサンタンガム、キトサン、グアーガム、グッタペルカ、鯨ろう、でんぷん、グリコールエステル、結晶セルロース、米ぬかう、サンダラック、シェラック、ジェランガム、ゼラチン、タマリンド種子多糖類、ダンマルガム、チクルガム、トラガントガム、ファースラン、プルラン、粉末セルロース、ペクチン、ペルーバルサム、みつろう、ローカストビーンガム、サイクロデキストリン等の増粘多糖類、ポリアクリル酸ナトリウム塩、オレイン酸ナトリウム、酢酸ビニル及びモルフォリン脂肪酸塩からなる群より選択される少なくとも1種からなる造膜機能を有する高分子化合物である。好ましくはアルギン酸ナトリウムである。水溶性の高分子多糖類であるアルギン酸ナトリウムは最も好ましい基材と言える。というのはこれらは本発明の卵用保護剤を溶解又は懸濁させた状態で対象物の上に極めて薄い膜を形成し持続的に有害細菌の増殖を抑えることができ、且つ流動性と造膜機能を有し、安全性の高い抗菌・抗カビ剤と相溶性を示すので好ましい基材である。

【0016】分散剤としては、食品添加物として用いられている乳化剤等である。なかでも中性界面活性剤が使用する増粘多糖類への影響・相性を考慮せず使用することができるので好適である。より好ましくは人体に害のない、レシチン、ソルピタン脂肪酸エステル類、グリセ

リン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル等である。さらに好ましくはレシチンである。これらの分散剤の使用量は特に制限はないが、好ましくは本発明の粉体状の卵用保護剤を水に溶解又は懸濁させたときに、液状の被覆剤の0.001%~5%重量に相当する量である。

【0017】抗菌剤としては、パラオキシ安息香酸エチル（以下エチルパラベンとする）、パラオキシ安息香酸プロピル（以下プロピルパラベンとする）、パラオキシ安息香酸ブチル（以下ブチルパラベンとする）、パラオキシ安息香酸イソプロピル（以下イソプロピルパラベンとする）、パラオキシ安息香酸イソブチル（以下イソブチルパラベンとする）等の安息香酸エステル類（以下パラベン類とする）、ε-ポリリジン、ペクチン分解物、デヒドロ酢酸、プロタミン、キトサン、脂肪酸類からなる群より選択される少なくとも1種からなる抗菌剤である。これらの抗菌剤は、食品保存の添加物として利用されており、なかでも高い効果の得られるパラベン類が好適である。より好ましくは、パラオキシ安息香酸ブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル、パラオキシ安息香酸イソブチルからなる組み合わせである。

【0018】本発明において抗菌剤として使用するパラベン類は、水に実質、又は殆ど溶けにくく、通常、高濃度の水溶液、或いは乳化液を調製し難いが、少なくとも0.1重量%、好ましくは1重量%以上の含量でしかも溶解度を高めて水系媒体に溶けるか、或いはそれに準じた状態（細かな油滴で乳化された高分散状態）にする必要がある。いくつかのパラベン類を特定の混合比、例えば、ブチルパラベン、イソブチルパラベン、イソプロピルパラベンを3:3:4の割合で混合し、少量の水の存在下で入念にすりつぶし共融エマルジョン化し、パラベン類の溶解性を向上させるという報告されているが、このものだけでは安定且つ均一な乳化状態が得られず、また添着性に乏しいため持続的に充分に抗菌作用を示すものではなく、乳化剤及び造膜剤を使用しなければ、濃度の高い液状且つ持続性抗菌・抗カビ被膜剤とすることができない。ところが本発明の好適な事例では、上記共融液にレシチンを配合すると、高濃度（約20%~約40%）、且つ安定な乳化液を効率よく調製することができる。

【0019】本発明の粉体状の卵用保護剤における上記パラベン類と造膜機能を有する多糖類の配合量は、パラベン類の種類、構成、使用量、或いは用いる多糖類の種類、使用量等により異なり特に限定されるものではないが、好ましくは、油状のパラベン類を含む組成物が粉末化できる量であり、調製に際し安定な乳化状態が得られ、且つ皮膜を形成するときにパラベン類が充分に展着できる範囲が好適であり、例えば、アルギン酸ナトリウムの場合は、パラベン類の1重量部当たり、アルギン酸ナトリウムが0.1~200重量部、好ましくは0.5

~20重量部、より好ましくは1~7重量部の範囲である。

【0020】本発明の粉体状の用時溶解型卵用保護剤は、使用時にこのものを水に添加し、攪拌するという非常に簡便な方法により、5分以内に、ほぼ透明~乳濁液様の溶液とすることができる。

【0021】本発明の粉末状の卵用保護剤は、通常、10~10000倍の水に溶解又は懸濁させて持続性抗菌・抗カビ被覆剤に調製することができる。また、濃度の高い原液を調製し、さらに用途に応じてこの原液を希釈して使用することもできる。希釈は、本発明の抗菌・抗カビ被覆剤の原液の濃度、使用する造膜基剤の種類、抗菌剤の種類、造膜基剤と抗菌剤の組み合わせ、調製濃度等により異なり特に限定されるものではない。

【0022】本発明の粉体状の卵用保護剤は、長期間安定であり、例えば、数ヶ月、そのまま常温で保管しても安定であり、溶解には何ら問題がなかった。

【0023】本発明の粉末を溶解又は懸濁液を対象物の表面に付着させる方法はとくに制限されるものではなく、常法に従って、卵類をこの原液又は希釈液に浸すことにより、或いは対象物に噴霧する方法等を適宜選ぶことができる。

【0024】また、対象物の表面に付着した液状物は、常法に従って、例えば自然乾燥、又は送風下で容易に乾燥させることができる。この対象物の表面に形成された皮膜は、分解することなく長時間安定であった。また輸送中の接触によってもはがれることはなかった。本発明の粉体を上記の様に処理することにより、本発明の粉体は、抗菌・抗カビ作用だけではなく卵殻強度の強化剤、卵殻の防臭剤として使用することもできる。

【0025】本発明の用時溶解型卵用保護剤の溶解性、安定性、抗菌活性及び抗カビ活性は、特願平10-272196号に記載されている方法に従って試験することにより確認できる。以下の参考例、実施例、比較例により本発明をより具体的に述べる。

【0026】参考例1 共融混合物の製造例：パラヒドロキシ安息香酸ブチルエステル（以下ブチルパラベン）0.3g、パラヒドロキシ安息香酸イソブチルエステル（以下イソブチルパラベン）0.3g、パラヒドロキシ安息香酸イソプロピルエステル以下（イソプロピルパラベン）0.4gをガラス容器にとり、これを沸水湯浴下で、15分間、振とう攪拌しながら加熱し、これらの透明な水飴状の液体である共融混合物を得た。

【0027】参考例2 上記参考例1で得た共融混合物にレシチン0.05gを加え、攪拌棒を用いて十分に攪拌混合し、濁黄色の水飴状の液体を得た。このパラベン類、レシチン混合物にアルギン酸ナトリウム5gを少量ずつ加えながら、攪拌棒にて攪拌混合し、淡黄色の均一な粉末を得た。

【0028】

【実施例】実施例1

水150gに攪拌下、CMCナトリウム1.0g、アラビアガム20g、デキストリン124gを溶解し、完全に溶解したところで、参考例1の製法で得られたパラベン共融液100gとレシチン5.0gをあらかじめ均一に混合したものを添加し、ホモミキサーで10分間乳化処理（一次乳化）をして、高粘性の乳色液を得た。さらに水100gを加えてからホモミキサーで乳化処理（2次乳化）を行い、室温での粘度が300cpの乳液（以下乳液Aとする）500gを得た。次いで、流動造粒機（フローコーターMINI、大川原製作所製）のコンテナにアルギン酸ナトリウム150gを入れてから、送風対流を開始し、入熱80℃、排熱40℃で安定させてから上記の乳液を毎分4g、平均吹き付け圧1.5kg/cm²で噴霧（20秒間対流吹き付け／10秒間払い落とし、バックフィルター払い落としパルス1秒）し、流動層造粒を行った。最終的に150gのアルギン酸ナトリウムに対して204gの上記乳液を噴霧処理し、顆粒242gを得た（回収率96%）。

【0029】実施例2 溶解性試験：

実施例1で得た粉末6.0gに45℃の温水1000mlを加え、攪拌して溶解し、乳液状物（以下試験液A）を得た。溶解時間は5分以内であった。これに対し、参考例2記載の粉体を上記と同様に処理し、完全に溶解した乳液状物（以下試験液B）とするために要した時間は約15分であった。

【0030】上記実施例2の方法で得られた試験液A及び試験液Bを用いて以下の実施例3～12の各試験を行った。その結果、以下に示す抗菌力試験等については、本発明の粉末を溶解した試験試験液Aは、従来の試験液Bとほぼ同等の効果を示した。

【0031】実施例3 皮膜の形成：

実施例2の方法で得られた試験液A及び試験液Bの各々の0.1mlを表面を磨り加工したスライドガラス（26mm×76mm）上に滴下して均一に展延し、自然乾燥させた。乾燥後の処理面には、極めて薄く、均一な皮膜を形成することができた。

【0032】実施例4 一般細菌に対する抗菌力試験：

実施例3に示した方法で得られた被膜スライドガラスを試験検体として1群10枚を準備した。一方、対照検体として、磨り加工したスライドガラスを1群10枚用意した。これら試験検体、及び対照検体の表面に、希釈したブイヨン培地を塗布し、高湿度の恒温槽中に24時間保存した後、この被膜スライドガラスの表面から一般細菌の検出を行い、菌数の測定を行った。この結果、対照群のスライドガラスからは1枚あたり10⁴～10⁷個の一般細菌が検出されたが、被膜処理スライドガラス群から検出された1枚あたりの細菌数はすべて10²以下であり、また一般細菌を検出しないものもあった。このことから、実施例2の方法で得られた溶液Aを塗布し、乾

燥させた皮膜が優れた抗菌性を有することが確認された。より詳しい試験条件は以下に示すとおりである。

希釈ブイヨン培地濃度：1／100濃度。塗布量：0.1ml。

保存条件：温度30℃、相対湿度90%以上の高温槽に24時間保存。

一般細菌検出方法：希釈ブイヨン培地を塗布したスライドガラス面を、滅菌済みの生理食塩水を含んだ脱脂綿でふき取り、これより細菌類を洗い出し、標準寒天培地を用いた希釈平板培養法によって、48時間の培養後、菌数の測定を行った。検出限界は1枚あたり10個細菌である。

【0033】実施例5 大腸菌に対する抗菌力試験：

実施例3に示した方法によって得られた被膜スライドガラスを試験検体として、これに培養した大腸菌を、1／100に希釈したブイヨン培地に懸濁したものを接種菌液として、実施例4に示した方法と同様にして、抗菌力の確認試験を行った。十分な抗菌活性を示した。

【0034】実施例6 サルモネラ菌に対する抗菌力試験

試験菌株としてサルモネラ菌を用いて、実施例5に示した方法と同様にして、抗菌力の確認試験を行った。その結果、十分な抗菌活性を示した。

【0035】実施例7 鶏卵に付着する細菌に対する抗菌力試験：

実施例2で得られた試験液Aに市販鶏卵を約10秒間、浸漬処理し、表面に液をなじませた後、一昼夜自然乾燥させた。このように処理した鶏卵を50個準備した。対照群として、試験液Aの代わりに水洗した鶏卵を水のみで浸漬処理した鶏卵50個を準備した。処理後、乾燥した鶏卵を、それぞれ10個ずつ鶏卵パックに納めて、90%以上の湿度を保った30℃の高温インキュベーターに保管した。この、保管条件は鶏卵表面に於ける細菌類の繁殖に適した条件を作り出すためのものである。高温インキュベーター保管から、3、6、10、15、20日後に、これらの処理鶏卵、及び対照水洗鶏卵のそれぞれを10個ずつ取り出し、これらの試験鶏卵表面に存在している一般細菌数の測定を行った。

【0036】一般細菌の測定方法は以下に示すとおり。

まず、無菌のチャック付きビニールパック（85×120mm）に試験鶏卵を入れ、これに滅菌済みの生理食塩水10mlを加え、試験鶏卵を破損しないように慎重且つ十分に振とうして、卵殻表面の細菌類を洗い出す。この細菌を洗い出した生理食塩水の1mlを標準寒天培地を用いた混釈平板培養法により、35℃で48時間培養した後、検出された一般細菌類の菌数を計数した。

【0037】実施例8 デゾキシコレート寒天培地を用いた大腸菌群の検出：

実施例7の試験に於いて、デゾキシコレート寒天培地を用いた大腸菌群の検出も同時に行ったが、本発明組成液

による処理区では、処理後から20日間、大腸菌群に属する細菌は検出されなかった。

【0038】実施例9

実施例7に準じて、同様の試験を、鶏卵業者より直接取り寄せた無洗卵（すなわち全く洗浄されていない鶏卵）に対して行った。長期30℃保存中の試験鶏卵殻表面に見られる鶏卵1個あたりの細菌数（無洗卵）の変化及び一般細菌数測定の結果、上記組成液による処理が、無洗卵の表面に付着した細菌数を減少させ、且つ処理後30℃の保存条件下で20日間、細菌の再増殖を有意に防止することが確認できた。通常、無洗卵は市販鶏卵と比較して、鶏卵表面の有機物、或いは雑菌による汚れがひどく、通常、殺菌剤、或いは抗菌剤による効果が小さくなることが知られているが、本発明の組成液はこのような場合であっても十分に効果があることがわかる。

【0039】実施例10 抗カビ性試験：

カビ類の発生しやすい鶏卵すなわち、1）鶏糞等により卵殻表面の汚染された鶏卵（以下、糞付き卵）、2）破損した鶏卵の内容物によって汚染された鶏卵（以下、卵黄汚卵）、及び、3）ヒビが生じて水様卵白のしみ出ている鶏卵（以下、ヒビ卵）を、それぞれ20個ずつを準備した。実施例1と同様の手順で得られた要時溶解型の抗菌被膜剤を、実施例2に示す手順に従い、抗菌被膜剤の水溶液を調製し、糞付き卵、卵黄汚卵、ヒビ卵のそれぞれ20個のうち、10個を、実施例2に示す手順と同様に、本発明による抗菌被膜剤の溶液による処理を行った。一方、残りのそれぞれ10個の鶏卵を水洗のみとし、本発明による抗菌被膜剤の溶液による処理をしない対照区試験卵として準備した。この手順によって準備した試験鶏卵を、実施例7の場合と同様に、それぞれ10個ずつを鶏卵パックに納め、26℃、90%以上の高湿度条件下で保存した。保存から1日毎に、試験鶏卵を観察し、カビの発生の有無を確認した。

【0040】糞付き卵の未処理区では、保存4日後に付着する糞の周辺から白色の菌糸を有する小さなカビの発生が認められ、日数の経過に従って、同様のカビを発生する鶏卵が増え、また保存7日後あたりから鶏卵の一部、或いは全体にうっすらと黒色のカビの発生が認められるようになり、15日目には10個すべての鶏卵にカビの発生が確認された。

【0041】卵黄汚卵の未処理区では、保存3日目に1個の鶏卵で卵黄痕（卵黄の付着した部分）に黒色、又は濃緑色のカビの発生が認められ、経過日数に従って、それらの発生範囲が広がるとともに、カビ発生鶏卵数が増え、保存後7日目には10個すべてのカビの発生が確認された。

【0042】ヒビ卵の未処理区では、保存後3日後から、2個の鶏卵でヒビに沿った黒色のカビの発生が認められ、保存後7日目には10個すべての鶏卵で、ヒビに黒色のカビが発生した。また、卵黄汚卵、ヒビ卵に於いて

ても、糞付き卵と同様、保存後7日目あたりから、汚染部分以外での鶏卵表面の一部、或いは全体にも黒色のカビの発生が認められた。

【0043】これらに対して処理区では、20日間の試験期間を通して、糞付き卵では1個の鶏卵で、糞からの白色カビの発生が、またヒビ卵では2個の鶏卵でヒビに沿った黒色のカビの発生が発生したのにとどまり、卵黄汚卵では試験期間中を通してカビの発生が認められなかった。また、未処理区の鶏卵に共通して、鶏卵表面の汚染部分以外での一部、或いは全体に認められた黒色のカビの発生は、処理区の鶏卵に於いては全く認められなかった。

【0044】実施例11 卵殻強度強化試験：

市販の鶏卵から、めくらヒビの生じている鶏卵30個を選び出し、試験用鶏卵として用いた。10個を試験液Aに浸漬後、自然乾燥し、10個を試験液Aの10倍濃度に調製した液に浸漬後、自然乾燥し、10個は何もしないで対照群とした。これらを金属製の丸かごに慎重に詰めて、それぞれを回転式篩振動機上で振動を与えた（100rpm、15分）。

【0045】実施例12 防臭効果試験：

試験液Aで処理した鶏卵は、7日時点では、殆ど異臭がなく、14日時点でかすかに、異臭が感じる程度であった。これに対し、30℃、高湿度保存で、無処理の鶏卵を保管している容器からは、約7日後から鶏卵独特の異臭が感じられた。

【0046】実施例 13～31

抗菌剤として、実施例1に記載した配合比のブチルパラベン、イソブチルパラベン、イソプロピルパラベンの共融混合液、分散剤としてレシチン、アルギン酸ナトリウムの代わりに、キサンタンガム、アラビアガム、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸ナトリウム-キサンタンガム、アルギン酸ナトリウム-カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウム-ヒドロキシプロピルセルロース、キサンタンガム-アラビアガム、キサンタンガム-カルボキシメチルセルロースナトリウム、キサンタンガム-ヒドロキシプロピルセルロース、アラビアガム-カルボキシメチルセルロースナトリウム、カルボキシメチルセルロースナトリウムヒドロキシプロピルセルロース等を下記表の組成比で組み合わせ、以下実施例1の方法に準じて、下記表1及び表2に示す用時溶解型卵用保護剤を調製した。

【0047】

【表1】

実施例 番号	抗菌被膜剤の組成 増粘多糖類の組み合わせ (パラベン共融混合物1に対する増粘多糖類の配合 重量)
13	キサンタンガム (0.5)
14	アラビアガム (10.0)
15	カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.5)
16	ヒドロキシプロピルセルロース (1.0)
17	アルギン酸ナトリウム (5.0) キサンタンガム (0.3)
18	アルギン酸ナトリウム (4.0) キサンタンガム (0.3)
19	アルギン酸ナトリウム (4.0) カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.0)
20	アルギン酸ナトリウム (3.0) カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.5)
21	アルギン酸ナトリウム (5.0) ヒドロキシプロピルセルロース (1.0)
22	キサンタンガム (0.4) アラビアガム (5.0)
23	キサンタンガム (0.5) アラビアガム (1.0)

【0048】

【表2】

実施例 番号	抗菌被膜剤の組成 増粘多糖類の組み合わせ (パラベン共融混合物1に対する増粘多糖類の配合 重量)
24	キサンタンガム (0.5) カルボキシメチルセルロースナトリウム (0.3)
25	キサンタンガム (0.3) カルボキシメチルセルロースナトリウム (0.5)
26	キサンタンガム (0.5) カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.0)
27	キサンタンガム (0.5) ヒドロキシプロピルセルロース (0.5)
28	キサンタンガム (0.5) ヒドロキシプロピルセルロース (1.0)
29	アラビアガム (10.0) カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.5)
30	カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.5) ヒドロキシプロピルセルロース (0.2)
31	カルボキシメチルセルロースナトリウム (1.0) ヒドロキシプロピルセルロース (0.5)

【0049】実施例32

- 30 実施例1記載の製法で得られた乳液A 200gに、20%W/Wのアルギン酸ナトリウム水溶液700gを添加して調製した乳化液900gをモービルマイナー型スプレードライヤー〔ニロ・ジャパン(株)製〕を用いて、入口温度約170℃、出口温度約90℃で噴霧乾燥し、粉末140gを得た(回収率58.3%)。

【0050】実施例33

- 実施例1記載の製法で得られた乳液A 50gに、10%W/W濃度のアルギン酸ナトリウム水溶液350gを添加して、攪拌混合し、高粘度の乳色液(以下乳液B)を得た。この乳液B 300mlを凍結乾燥(EYELA製、FD-80)することにより、軽質の粉末44.2gを得た(回収率98.2%)。

【0051】実施例34

- 実施例1記載の製法で得られた乳液A 300gを上記モービルマイナー型スプレードライヤーを用いて、入口温度約170℃、出口温度約90℃で噴霧乾燥し、粉末88.3gを得た。この粉末とアルギン酸ナトリウム123.6gを十分に混合して粉末212gを得た。

- 50 【0052】以上の結果から、本発明の用時溶解型卵用保護剤は、用時に容易に溶液状態に調製することができ

る。また、抗菌、抗カビ作用は、特願平10-197861号に記載されている液剤、及び特願平10-272196号に記載されている粉末を水に溶解させたものと、同等の効果を示し、抗菌・抗カビ剤として有用であることが確認された。

【0053】本発明の用時溶解型卵用保護剤は、一般に食品添加することができる天然又は合成の着色料、及び／又は発色料等を含ませることにより、卵殻類をはじめとする被膜対象物の色目を良くするのみならず被膜付着のインジケータとして被膜の均一性を一目で確認できる着色料、及び／又は発色料等を含む用時溶解型卵用保護剤も含むものである。また、一般に食品添加することができる天然又は合成の香料を含ませることにより、香り付け、異臭（生臭さ）防止用にも用いることができる香料を含むものである。

【0054】

【発明の効果】本発明により、多糖類の水溶液に、抗菌剤と分散剤との混合物を添加して乳化処理した液を造膜機能を有する高分子化合物に噴霧しながら造粒する方法*

*等により安定で速容性の用時溶解型卵用保護剤及びその製造方法を提供することができた。本発明により、粉体状で、長期間安定に保存でき、使用時には媒質に速やかに均一に溶解させることができ、卵類、果実類、生鮮食品類、肉類等の表面に付着した菌類、カビ類の増殖を持続的に抑制し得る安価で、薄膜で被覆できる持続性抗菌性・抗カビ性被覆剤として用いることができ、且つ、軽量、保存、輸送、保管上の問題、収納容器に由来する製造費、包装費、運送費等を節約、軽減できる低コストの用時溶解型卵用保護剤を提供することができた。このものは用時溶解型卵殻強度強化剤、防臭剤としても有用である。本発明の粉体は、長期間安定に保存でき、また使用時には媒質に速やかに均一に溶解させることができ、鶏卵等の卵殻を容易に被覆でき、卵の表面に付着した菌類、カビ類の増殖を持続的に抑制し、しかも卵殻の強度を補強し、ひび割れ等防ぎ、更には防臭効果も期待できる、安全性の高い用時溶解型卵用抗菌被覆剤粉末である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷		識別記号	F I	テマコード (参考)	
C 0 8 J	3/12	C E P 1 0 1	C 0 8 J	3/12	C E P Z 1 0 1
C 0 8 K	5/00		C 0 8 K	5/00	
C 0 8 L	3/00		C 0 8 L	3/00	
	5/00			5/00	
F ターム(参考)					
4B021 LA41 LW10 MC01 MK02 MK16 MK28 MP02					
4B042 AC07 AD40 AE01 AG07 AH09 AK02 AK09 AP07					
4F070 AA01 AA02 AA03 AC40 AC43 AC72 AC93 AC94 AE10 AE14 DA34 DA37 DC11					
4J002 ABO4W ABO5W ABO5X ABO53 AD033 EF006 EH007 EH126 EL086 EW007 FD183 FD186 FD207 GE00					